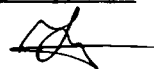


0- 803476

На правах рукописи



ГАНУШЕВИЧ ЮЛИЯ СЕРГЕЕВНА

**КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ СО СТЕРИЧЕСКИ ЗАГРУЖЕННЫМИ
ФОСФИНАМИ КАК ПРЕКУРСОРЫ ФОСФИНИДЕНОВ**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2013

Работа выполнена в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель:	доктор химических наук, доцент Милюков Василий Анатольевич
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Томилов Юрий Васильевич (ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН) доктор химических наук, профессор Пудовик Михаил Аркадьевич (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН)
Ведущая организация:	Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

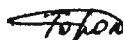
Защита состоится 25 декабря 2013 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 022.005.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук по адресу: г. Казань, ул. Арбузова, 8, большой конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Автореферат разослан 22 ноября 2013 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Торопчина А.В.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



852370

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Последние три десятилетия интенсивно развивается область элементоорганической химии, посвященная органическим соединениям фосфора (как насыщенным, так и ненасыщенным), содержащим фосфор в составе цикла, что обусловлено существенной ролью подобных соединений в координационной химии, биохимии и гомогенном катализе.

Особый интерес представляют малые фосфорсодержащие циклы - фосфираны и фосфирены - поскольку трехчленная структура предопределяет специфичность их реакционной способности. В частности, жесткость циклического фрагмента обуславливает определенные ограничения во взаимном расположении заместителей у атома фосфора, накладывая тем самым отпечаток на стереохимию продуктов реакций с участием таких молекул. Кроме того, следствием напряжения цикла является изменение типа гибридизации атома фосфора, что представляет значительный интерес с точки зрения использования подобных систем в гомогенном катализе. И, наконец, легкость раскрытия трехчленного цикла создает принципиальную возможность конструирования фосфорсодержащих полимеров на основе фосфиранов и фосфиренов. Вместе с тем, химия трехчленных фосфорных циклов остается малонизученной по сравнению с пяти- и шестичленными аналогами, что, прежде всего, обусловлено значительной трудоемкостью получения фосфиранов и фосфиренов.

По аналогии с циклопропанами и циклопропенами, легко доступных путем согласованных реакций $[2+1]$ циклоприсоединения алкенов и алкинов с карбенами, наиболее удобным методом получения фосфиранов и фосфиренов представляются аналогичные реакции с участием фосфиниденов. Однако, фосфинидены, в противоположность карбенам, обладают преимущественно триплетным основным состоянием и не вступают в реакции циклоприсоединения с соединениями, содержащими кратные связи.

Включение фосфинидена в координационную сферу комплекса переходного металла позволяет влиять на спиновое состояние, а, следовательно, и на реакционную способность фосфиниденового лиганда. В зависимости от типа переходного металла, его лигандного окружения и заместителя при атоме фосфора свойства фосфиниденовых комплексов могут варьироваться от электрофильных до нуклеофильных. Действительно, электрофильные фосфиниденовые комплексы легко вступают во взаимодействие с алкенами или алкинами в мягких условиях, приводя к комплексам фосфиранов или фосфиренов, соответственно. Однако существенным недостатком такого подхода является прочное связывание комплекса переходного металла с конечным продуктом, что существенно снижает потенциал применения подобных систем в качестве лигандов или прекурсоров биологически активных веществ.

В связи с этим, существенный интерес представляют фосфиниденовые комплексы никеля, поскольку реакции $[2+1]$ циклоприсоединения олефинов или ацетиленов с их участием протекают с образованием свободных от металла

фосфиранов и фосфиренов. Вместе с тем, химическое поведение никельфосфиниденовых комплексов изучено на примере только одного соединения $[(\text{dtbpe})\text{Ni}=\text{P}(\text{Dmp})]$ ($\text{dtbpe} = 1,2\text{-бис(ди-}i\text{-трет-бутилфосфино)этан}$, $\text{Dmp} = 2,6\text{-ди(2,4,6-триметилфенил)фенил}$ (2,6-димезитилфенил)). Кроме того, метод получения данного комплекса характеризуется многостадийностью и низким суммарным выходом, что сдерживает исследования в данной области химии.

Целью данной работы является разработка методов получения комплексов никеля со стерически загруженными фосфинами, изучение их строения и реакционной способности по отношению к первичным фосфинам, органическим фосфидам лития и фосфолам как метода генерирования фосфиниденовых комплексов никеля.

Научная новизна. Показано, что восстановление арилдихлорфосфинов ArPCl_2 ($\text{Ar} = \text{Tirr}$ ($\text{Tirr} = 2,4,6\text{-триизопропилфенил}$), Dmp ($\text{Dmp} = 2,6\text{-димезитилфенил}$)) комплексами никеля (0) $[\text{Ni}(\text{cod})(\text{dtbpe})]$ и $[\text{Ni}^0(\text{dtbpe})]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-циклооктадиен}$, $\text{dtbpe} = 1,2\text{-бис(ди-}i\text{-трет-бутилфосфино)этан}$) в зависимости от природы заместителей у атома фосфора дихлорфосфина протекает с образованием циклотрифосфина $(\text{TirrP})_3$ или дифосфеина $\text{DmpP}=\text{PDmp}$.

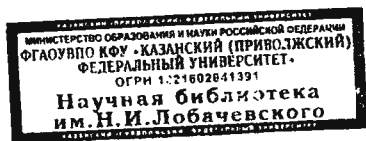
Установлено, что катионные комплексы никеля $\text{Ni}(\text{L})_6(\text{BF}_4)_2$ ($\text{L} = \text{MeCN}$, THF) в зависимости от природы скоординированного растворителя реагируют с дифосфиновым лигандом dtbpe ($\text{dtbpe} = 1,2\text{-бис(ди-}i\text{-трет-бутилфосфино)этан}$), с образованием мооядерного $[\text{Ni}(\text{MeCN})_2(\text{dtbpe})](\text{BF}_4)_2$ ($\text{L} = \text{MeCN}$) или биядерного $[\text{Ni}_2(\mu\text{-F})_2(\text{dtbpe})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{L} = \text{THF}$) комплекса никеля.

Впервые показано образование вторичного фосфина DmpP(H)Et в ходе взаимодействия комплекса никеля (0) $[\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{dtbpe})]$ ($\text{dtbpe} = 1,2\text{-бис(ди-}i\text{-трет-бутилфосфино)этан}$) с первичным фосфином DmpPH_2 ($\text{Dmp} = 2,6\text{-димезитилфенил}$). В результате термоллиза комплекса $[\text{Ni}(\text{CH}_3)_2(\text{dtbpe})]$ в присутствии первичного фосфина DmpPH_2 был получен первый представитель фосфанидогидридных комплексов никеля $[\text{NiH}\{\text{P}(\text{Dmp})(\text{H})\}(\text{dtbpe})]$, являющийся интермедиатом реакции гидрофосфинирования.

Показано образование вторичных дифосфинов ArP(H)-P(H)Ar ($\text{Ar} = \text{Tirr}$ ($\text{Tirr} = 2,4,6\text{-триизопропилфенил}$), Dmp ($\text{Dmp} = 2,6\text{-димезитилфенил}$)) в реакциях комплексов никеля (II) $[\text{NiBr}_2(\text{dtbpe})]$, $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dtbpe})_2](\text{BAF}_4)_2$ и $[\text{NiCl}(\text{NP}_3)](\text{BAF}_4)$ ($\text{dtbpe} = 1,2\text{-бис(ди-}i\text{-трет-бутилфосфино)этан}$), $\text{Ar}^F = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{NP}_3 = \text{трис(2-дифенилфосфиноэтил)амин}$) с арилфосфанидами лития ArP(H)Li .

Установлено, что взаимодействие 1-алкил-1,2-дифосфолов с фенилацетиленом в координационной сфере комплексов никеля (0) протекает с образованием алкилфосфиниденовых комплексов никеля, которые реагируют с 1-алкил-1,2-дифосфоллами, приводя к образованию 2,6-диалкил-1,2,6-трифосфабицикло[3.1.0]гексен-3-енов.

Впервые продемонстрирована возможность протекания реакций $\{2+1\}$ циклоприсоединения 1-алкил-1,2-дифосфолов с электрофильными



фосфиниденовыми комплексами пентакарбонила вольфрама или дифенилдиазометаном.

Положения, выносимые на защиту:

- Способ генерирования алкилфосфиниденовых комплексов никеля
- Метод получения 1,2,6-трифосфабицикло[3.1.0]гексен-3-енов
- Метод получения фосфанидогидридных комплексов никеля

Практическая значимость работы. Практическая значимость работы заключается в разработке метода генерирования новых алкилфосфиниденовых комплексов никеля, базирующегося на реакциях циклоприсоединения 1-алкил-1,2-дифосфолов с фенилацетиленами и отличающегося доступностью реагентов и простотой исполнения. Полученные 1,2,6-трифосфабицикло[3.1.0]гексен-3-ены являются потенциальными прекурсорами для генерирования фосфиниденов и получения новых фосфиранов и фосфиренов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 147 страницах, включает в себя 24 рисунка, 2 таблицы и состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы, содержащего 290 наименований.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на VII Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов Научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технология XXI века» (г. Казань, 2007), 18-ой Международной конференции по фосфорной химии (г. Вроцлав, 2010), 8-ой Европейской конференции по фосфорной химии (г. Мюнстер, 2011), 19-ой Международной конференции по фосфорной химии (г. Роттердам, 2012).

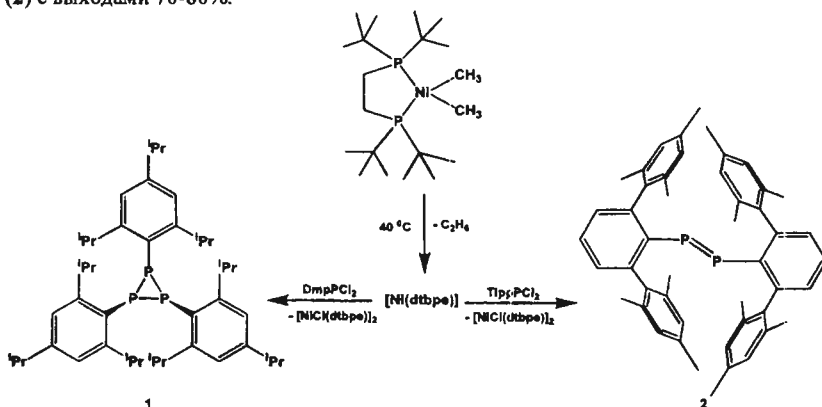
Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 5 статей в российских и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата наук.

Работа выполнена в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук по теме «Научные основы и технологические аспекты получения новых практически важных фосфорорганических соединений и материалов на их основе» (№ гос. регистрации 0120.803971). Работа поддержана грантами РФФИ (DFG-РФФИ 07-03-91556-ННИО/А, 13-03-00169), DAAD (A13/71334), Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (МК-954.2011.3), программы ОХНМ РАН №1 «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» и госконтрактами (16.740.11.0745, 8463).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

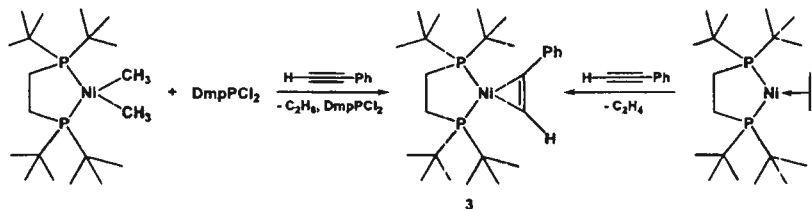
1. Взаимодействие комплексов никеля(0) с дихлорфосфинами

Нами установлено, что координационно ненасыщенные комплексы $[\text{Ni}(\text{cod})(\text{dtbpe})]$ (cod = 1,5-циклооктадиен, dtbpe = 1,2-бис(ди-*tert*-бутил)фосфиноэтан) и $[\text{Ni}^0(\text{dtbpe})]$ легко реагируют с арилдихлорфосфинами с образованием продуктов олигомерного строения - 1,2,3-трис(2,4,6-триизопропилфенил)трифосфирана (1) или 1,2-бис(2,6-димезитилфенил)дифосфена (2) с выходами 70-80%.



Структура полученных соединений (1, 2) была подтверждена спектроскопией ЯМР ^1H и ^{31}P , а состав подтвержден данными элементного анализа.

Проведение экспериментов в присутствии фосфиниденовой ловушки - фенилацетилена привело к замещению в координационной сфере никеля лабильного лиганда cod на ацетилен с образованием нового комплекса никеля 3. Исходный дихлорфосфин был выделен из реакционной смеси без изменений.



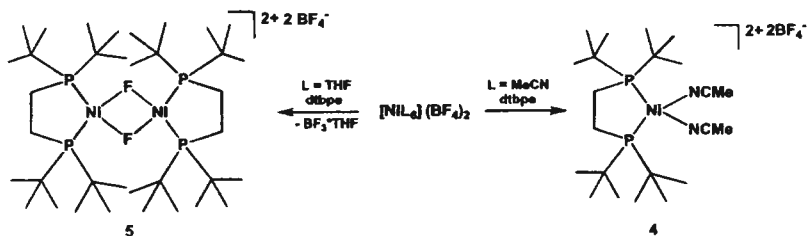
Комплекс **3** был также получен с выходом 96% встречным синтезом путем взаимодействия $[\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{dtbpe})]$ с фенилацетиленом. Структура **3** доказана методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P и с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА).

Таким образом, нами показано, что взаимодействие комплексов никеля(0) с ароматическими дихлорфосфинами приводит к образованию фосфорных продуктов олигомерного строения. Образование фосфиренов не имеет места при проведении реакций дихлорфосфинов с комплексами никеля (0) в присутствии фенилацетилена, что указывает на отсутствие образования фосфиниденового комплекса никеля в ходе процесса.

2. Синтез и свойства комплексов никеля на основе первичных фосфинов

Комплексы никеля (II) с первичными фосфинами могут быть получены путем замещения первичным фосфином слабокоординирующегося лиганда исходного катионного комплекса. Основным прекурсором для получения катионных комплексов никеля нами был выбран аддукт соли никеля с ацетонитрилом $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ вследствие его синтетической доступности.

Нами установлено, что смешение эквимольных количеств стерически загруженного дифосфина *dtbpe* и $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ приводит к образованию искомого монохелатного катионного комплекса $[\text{Ni}(\text{MeCN})_2(\text{dtbpe})](\text{BF}_4)_2$ (**4**) с выходом 84%.



Структура комплекса **4** была подтверждена данными спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа (Рисунок 1).

Добавление первичных фосфинов ArPH_2 ($\text{Ar} = \text{Mes}$ ($\text{Mes} = 2,4,6$ -триметилфенил), Tirr ($\text{Tirr} = 2,4,6$ -триизопропилфенил), Dmp ($\text{Dmp} = 2,6$ -димезитилфенил)) к раствору комплекса **4** в хлористом метиле не приводит к замещению ацетонитрильного лиганда на молекулу фосфина.

В связи с этим, нами была предпринята попытка заменить ацетонитрил в комплексе **4** на более лабильный лиганд – тетрагидрофуран. С этой целью, нами было изучено взаимодействие фосфорного лиганда *dtbpe* с солью никеля

$[\text{Ni}(\text{THF})_6](\text{BF}_4)_2$ в растворе хлористого метилена при комнатной температуре. Анализ методом РСА кристаллов, выделенных из реакционной смеси, показал образование биядерного комплекса никеля с мостиковыми фторидными лигандами (5) (Рисунок 1). Однако отсутствие вакантных мест и лабильных лигандов в координационной сфере никеля комплекса 5 препятствует возможной координации первичного фосфина.

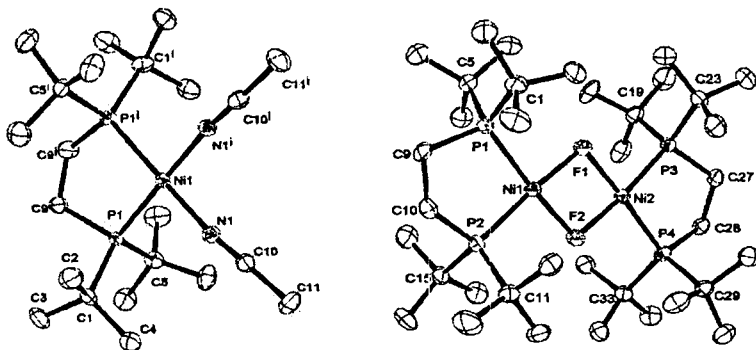
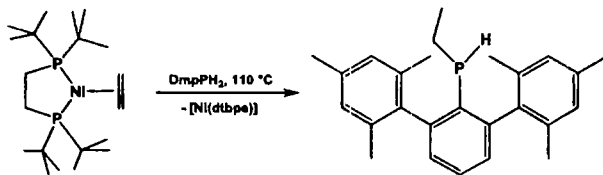


Рисунок 1 - Молекулярная структура катионов $[\text{Ni}(\text{MeCN})_2(\text{dtbpe})]^{2+}$ (4) (слева) и $[\text{Ni}_2(\mu\text{-F})_2(\text{dtbpe})_2]^{2+}$ (5) (справа)

В связи с этим, представлялось интересным изучить непосредственное взаимодействие первичных фосфинов с производными никеля (0), как еще одного возможного способа получения прекурсоров фосфиниденовых комплексов никеля.

Нами установлено, что замещение cod или этилена в комплексах $[\text{Ni}(\text{cod})(\text{dtbpe})]$ и $[\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{dtbpe})]$ на фосфин DmpPH_2 не имеет места ни при комнатной температуре, ни при нагревании до 70°C .



6

Вместе с тем, нагревание толуольного раствора, содержащего $[\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{dtbpe})]$ и DmpPH_2 , при температурах $110\text{-}120^\circ\text{C}$ приводит к образованию

ранее неизвестного фосфина $(\text{Dmp})\text{P}(\text{Et})(\text{H})$ (6) (Рисунок 2), структура которого доказана совокупностью физико-химических методов анализа.

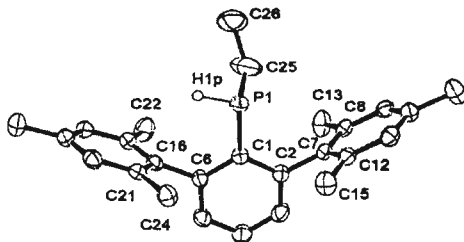
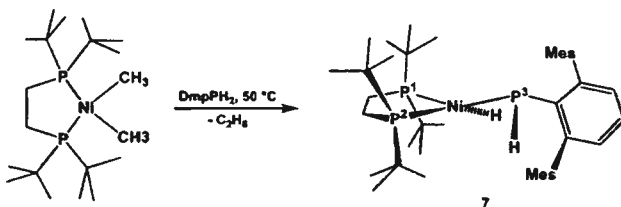


Рисунок 2 - Молекулярная структура (2,6-димезитилфенил)этилфосфина (6)

Более сложно протекает взаимодействие первичного фосфина DmpPH_2 с высокореакционноспособным интермедиатом состава $[\text{Ni}^0(\text{dtbpe})]$, образование которого имеет место в ходе термоллиза диметильного комплекса никеля(II) $[\text{Ni}(\text{CH}_3)_2(\text{dtbpe})]$. Так, нагревание $[\text{Ni}(\text{CH}_3)_2(\text{dtbpe})]$ до 40°C в присутствии DmpPH_2 в течение нескольких часов приводит к образованию нового комплекса никеля (7), который был выделен из реакционной смеси с выходом 70%. Структура соединения 7 была доказана методами спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурным анализом.



В спектре ЯМР ^{31}P соединения 7 при комнатной температуре в области -60.8 м.д. ($^1J_{\text{P-H}} = 75$ Гц, $^2J_{\text{P-P}} = 39$ Гц), характерной для P-H фосфинов, наблюдается ярко выраженный триплет-триплетов, что указывает на взаимодействие $(\text{dtbpe})\text{Ni}$ и $\text{P}(\text{Dmp})$ фрагментов, а прямая P-H константа - на связанность атомов водорода с фосфором P3 $\text{P}(\text{Dmp})$ фрагмента (Рисунок 3а). Для атомов фосфора dtbpe лиганда в спектре ЯМР ^{31}P фиксируется дублет при 90.7 м.д. с константой спин-спинового расщепления от атома фосфора P3 $^2J_{\text{P-P}} = 39$ Гц, что указывает на эквивалентность P1, P2 в лиганде и симметричное строение молекулы (7) в целом. Вместе с тем, в спектре ЯМР ^1H (Рисунок 3с) отсутствуют сигналы P-H протонов. Более того, небольшая величина прямой константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{P-H}} = 75$ Гц по сравнению со свободными фосфинами и их комплексами требует более убедительных доказательств строения 7.

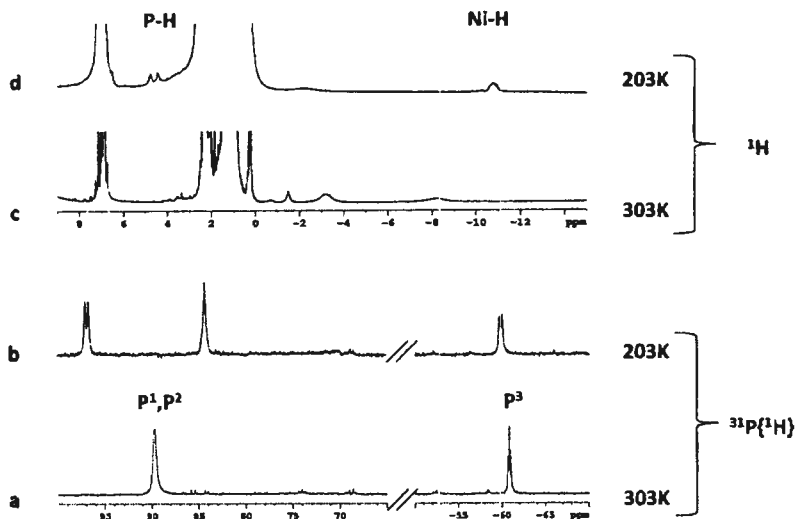


Рисунок 3 - Спектры ЯМР соединения 7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ при 303K (a), 203K(b) и ^1H при 303K(c), 203K(d)

С помощью рентгеноструктурного анализа удалось получить точную информацию о положении тяжелых атомов в молекуле 7, однако локализовать достоверно атомы водорода, относящиеся к фосфину, в данном случае представляется затруднительным (Рисунок 4). Попытка описать никелевый комплекс 7 в виде структурного изомера с двумя атомами водорода в расчетных позициях при Р3, привела лишь к незначительному увеличению R-фактора на 1.5%. Поэтому для определения действительной структуры комплекса 7 нами было проанализировано его строение при различных температурах с помощью спектроскопии ЯМР (^1H - $^{31}\text{P}/^{13}\text{C}$ HSQC/HMBC, ^{31}P - ^{31}P COSY).

Понижение температуры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ эксперимента приводит к значительным изменениям спектральной картины. Так, при 203K появляются два сигнала: дублет ($^2J_{\text{P-P}} = 84$ Гц) для Р1 и синглет для Р2 (Рисунок 3b), а также дублет ($^2J_{\text{P-P}} = 84$ Hz), относящийся к атому фосфора Р3. В спектре ЯМР ^1H сильно уширенный при комнатной температуре сигнал $\delta_{\text{H}} -3$ расщепляется при понижении температуры до 203K на дублет при $\delta_{\text{H}} 4.5$ ($^1J_{\text{P-H}} = 204$ Гц, H_b) и уширенный синглет при $\delta_{\text{H}} -10.8$ (H_a) (Рисунок 3d).

Таким образом, на основе данных ЯМР (химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия) структуру комплекса **7** в растворе можно с уверенностью описать в виде фосфанидогидридного комплекса никеля, для которого сигнал в сильных полях $\delta_{\text{H}} -10.8$ принадлежит гидридному атому водорода NiH_x , а дублет при $\delta_{\text{H}} 4.5$ ($^1J_{\text{P-H}} = 204$ Hz) относится к атому водорода P3H_x , а наблюдаемая при изменении температуры эволюция спектральной картины является результатом динамического обмена между двумя изомерами *trans* формы комплекса **7**.

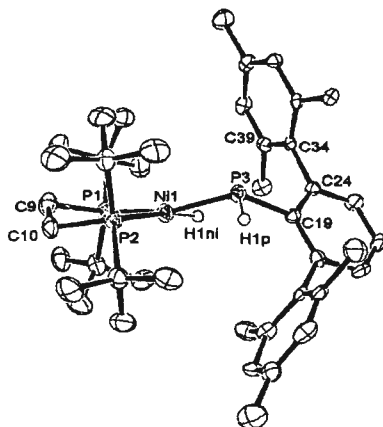


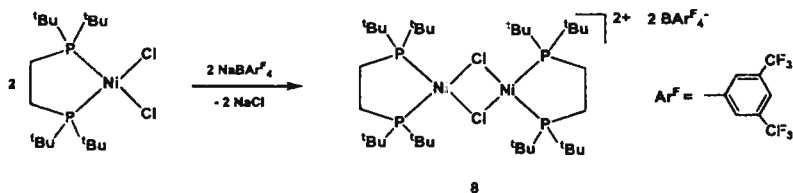
Рисунок 4- Молекулярная структура комплекса **7**

Следует отметить, что нагревание соединения **7** до 60 °С не приводит к потере водорода и образованию фосфиниденового комплекса никеля. Использование более высоких температур или увеличение времени реакции приводит к разрушению комплекса (**7**).

3. Синтез комплексов никеля (II) и изучение их реакционной способности в реакциях с арилфосфанидами лития

Нами были получены катионные комплексы никеля (II) общей формулы $[\text{NiCl}(\text{L})](\text{BAr}^{\text{F}}_4)$ ($\text{L} = \text{dtbpe}$, NP_3 ; $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{NP}_3 = \text{трис}(2\text{-дифенилфосфиноэтил)амин}$) по методу, основанному на обмене хлорид-иона на некоординирующийся анион при взаимодействии с соответствующей натриевой солью. Для предотвращения реакции разрушения противоиона при взаимодействии с комплексным катионом нами был выбран анион тетраakis[(3,5-трифторометил)фенил]борат (BAr^{F}_4). Данный анион является одним из самых устойчивых к разрушению, позволяет стабилизировать координационно-

ненасыщенные катионные комплексы переходных металлов, а также увеличивает растворимость последних в органических растворителях.



Нами установлено, что взаимодействие $[\text{NiCl}_2(\text{dtbpe})]$ с двумя эквивалентами соли натрия NaBArF_4 приводит к замещению только одного атома хлора на некоординирующийся анион. Соединение 8 было выделено из раствора хлорбензола в виде игольчатых кристаллов лилового цвета с выходом 44%.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа комплекс $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dtbpe})_2](\text{BArF}_4)_2$ (8) состоит из разделенных в пространстве анионов и дикатионов, в которых атомы никеля связаны между собой хлорид-ионами (Рисунок 5). Координационная сфера каждого из атомов никеля, формируемая атомами фосфора и хлора, представляет собой плоский квадрат.

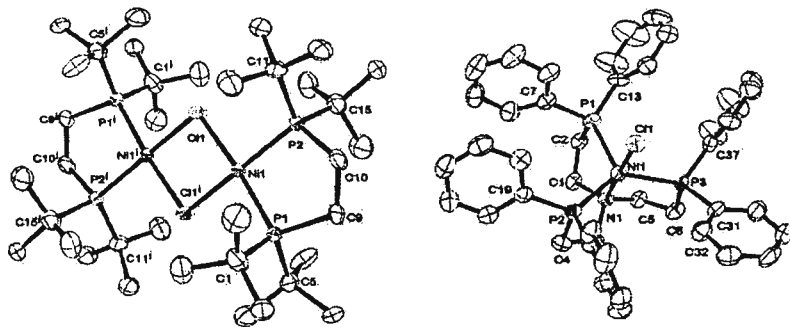
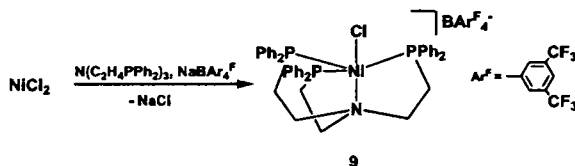


Рисунок 5 - Молекулярная структура катиона $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dtbpe})_2]^{2+}$ (8) и катиона $[\text{NiCl}(\text{NP}_3)]^+$ (9)

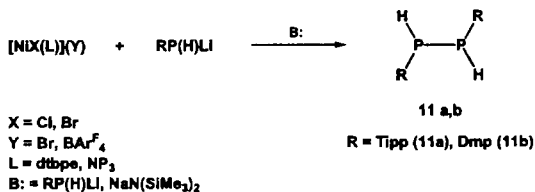
Существенно увеличить эффективность обмена атомов галогена на некоординирующийся анион в синтезе катионных комплексов переходных металлов позволяет использование лиганда трис(2-дифенилфосфиноэтил)амин (NP₃). Жесткое связывание с атомами фосфора триподного каркаса лиганда, а также

дополнительная координация атома азота посредством трансаннулярного взаимодействия позволяет синтезировать комплексы заданной геометрии при центральном атоме металла. Действительно, в результате взаимодействия NiCl_2 и $\text{NaBAr}^{\text{F}_4}$ в присутствии объемного лиганда NP_3 нами был получен катионный комплекс никеля(II) $[\text{NiCl}(\text{NP}_3)](\text{BAr}^{\text{F}_4})$ (9) с выходом 79%. Структура комплекса 9, выделенного в виде темно-синих кристаллов после перекристаллизации из хлорбензола, была доказана методами спектроскопии ЯМР и РСА (Рисунок 5).



Молекула 9 представляет собой дискретную структуру, состоящую из разделенных в пространстве пятикоординированного комплексного катиона $[\text{NiCl}(\text{NP}_3)]^+$, аниона BAr^{F_4-} и молекулы хлорбензола в соотношении 1:1:1 (Рисунок 5). Координационную сферу никеля занимает четырехдентатный лиганд NP_3 и атом хлора.

Полученные комплексы никеля (II) $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dtbpe})_2](\text{BAr}^{\text{F}_4})_2$ (8) и $[\text{NiCl}(\text{NP}_3)](\text{BAr}^{\text{F}_4})$ (9) $[\text{NiBr}_2(\text{dtbpe})]$ (10) были введены в реакцию с органическими монофосфидами лития $\text{RP}(\text{H})\text{Li}$ ($\text{R} = \text{Tipp}$, ($\text{Tipp} = 2,4,6$ -триизопропилфенил), Dmp ($\text{Dmp} = 2,6$ -димезитилфенил)). Добавление $\text{RP}(\text{H})\text{Li}$ к комплексу никеля (8-10) как в присутствии, так и в отсутствии основания приводит к образованию соответствующего вторичного дифосфина $\text{RP}(\text{H})\text{-P}(\text{H})\text{R}$ (11) ($\text{R} = \text{Tipp}$ (11a), Dmp (11b)) с выходом 65-82%.

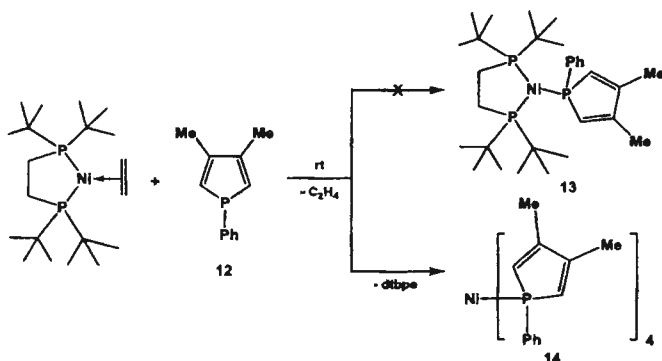


В спектре ЯМР ^{31}P дифосфинов 11 присутствуют сигналы двух диастереомеров в соотношении 6:4 для 11a и 9:1 для 11b.

Соотношение диастериомеров не зависит от природы используемого в реакциях комплекса никеля, а определяется объемом органического заместителя у атома фосфора исходного фосфида лития. Структура дифосфинов **11** была доказана методами спектроскопии ЯМР, а для **11b** и рентгеноструктурным анализом (Рисунок 6).

4. Реакции циклоприсоединения фосфолов с ацетиленами в координационной сфере никелевых комплексов

Перемешивание смеси 1-фенил-3,4-диметил-фосфол (12) и комплекса никеля (0) $[\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{dtbpe})]$ при комнатной температуре не приводит к образованию ожидаемого комплекса 13. Основным продуктом, выделенным из реакционной смеси, является тетраakis(1-фенил-3,4-диметил-фосфол)никель (14), структура которого была доказана совокупностью методов спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурным анализом (Рисунок 7).



Нами установлено, что в отличие от аналогичных производных карбонила вольфрама, содержащих 1Н-фосфолы в качестве лиганда и вступающих в реакцию с ацетиленами с образованием электрофильных фосфиниденовых комплексов, соединение 14 обладает значительной химической инертностью и не вступает в реакции циклоприсоединения с ацетиленами как при комнатной температуре, так и при нагревании.

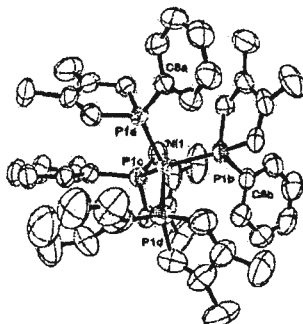
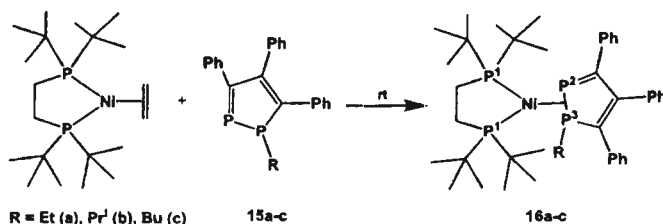


Рисунок 7 - Молекулярная структура $[\text{Ni}(\text{1-фенил-3,4-диметил-фосфол})_4]$ (14)

В связи с этим, наше внимание привлекли 1-алкил-1,2-дифосфолы (15), которые сочетают в себе свойства 1Н и 2Н-фосфолов и проявляют двойственную реакционную способность в реакциях циклоприсоединения.



Добавление 15 к комплексу никеля $[\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{dtbpe})]$ или $[\text{Ni}(\text{cod})(\text{dtbpe})]$ в соотношении 1:1 при комнатной температуре приводит к изменению окраски реакционной смеси от светло-желтого до темно-зеленого. Из реакционной смеси был выделен комплекс (16), спектр ЯМР ^{31}P которого содержит три группы сигналов – дублет для атомов фосфора dtbpe лиганда, дублет триплетов для атомов фосфора P2 вследствие взаимодействия с атомами фосфорами dtbpe лиганда и с атомом фосфора P3, а также дублет для атомов фосфора P3 (Рисунок 8).

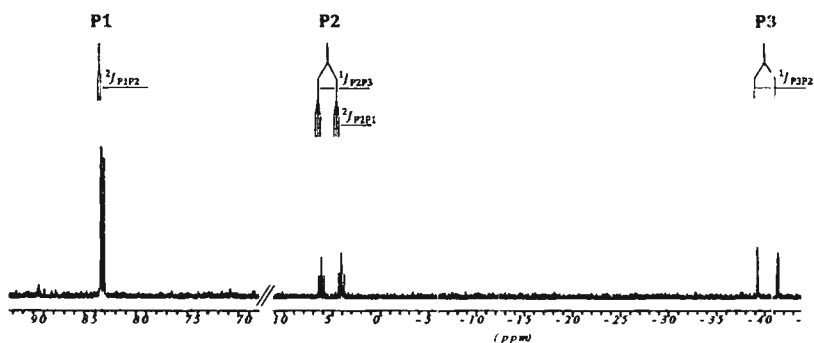
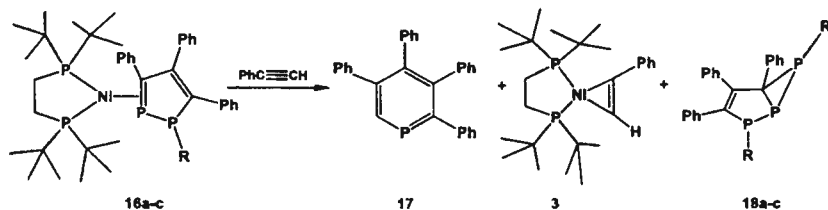


Рисунок 8 - Спектр ЯМР ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ комплекса 16a

Отметим, что связывание 15 в комплекс приводит к смещению сигнала двухкоординированного атома фосфора 1-алкил-1,2-дифосфола по сравнению с сигналами исходного лиганда почти на 200 м.д. в область сильных полей, что является свидетельством существенного перераспределения электронной плотности в молекуле 1-алкил-1,2-дифосфолов.

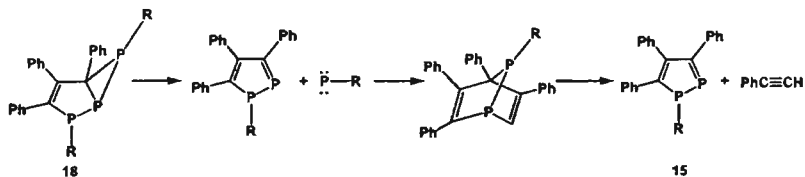
Полученные комплексы 16 легко вступают в реакции циклоприсоединения с фенилацетиленом. Так, нагревание при 40 °С комплекса 16 и избытка фенилацетилена приводит к образованию сложной смеси продуктов - в спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси присутствует синглет фосфабензола (17), два дублета, относящиеся к комплексу никеля с фенилацетиленом (3) и три дублета дублетов соединения 18, которое является продуктом присоединения фосфиниденовой

частицы по кратной P=C связи. Никелевый комплекс **3** и фосабензол **17** были получены также в ходе встречных синтезов, структура их была доказана совокупностью методов спектроскопии ЯМР, а для **3** дополнительно рентгеноструктурным анализом. Бициклический продукт **18** был выделен из реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии.



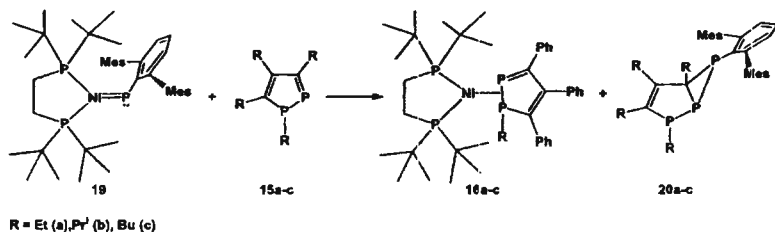
R = Et (a), Prⁱ (b), Bu (c)

Образование бициклического соединения **18** является наиболее примечательным. С ретросинтетической точки зрения **18** можно рассматривать как аддукт алкилфосфинидена и 1-алкил-1,2-дифосфола (**15**). При этом источником алкилфосфинидена может служить только вторая молекула дифосфола (**15**).



Поскольку свободные фосфинидены как правило не вступают во взаимодействие с соединениями с кратными связями, образование соединения **18** может быть реализовано исключительно посредством участия фосфиниденовых комплексов никеля.

Для проверки данной гипотезы нами был синтезирован по известной методике единственный представитель стабильных фосфиниденовых комплексов никеля [(dtbpe)Ni=P(Dmp)] (**19**). Введение в реакцию с 1-алкил-1,2-дифосфолом (**15**) фосфиниденового комплекса **19** действительно приводит к образованию бициклического продукта **20** и комплекса никеля **16**.



Структура соединения **20** была установлена нами с помощью комплекса физико-химических методов, включая спектроскопию ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C , а в случае **20b** дополнительно рентгеноструктурным анализом (Рисунок 9).

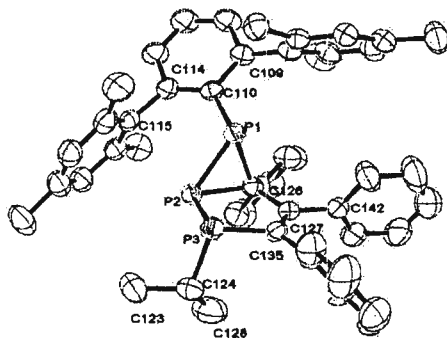
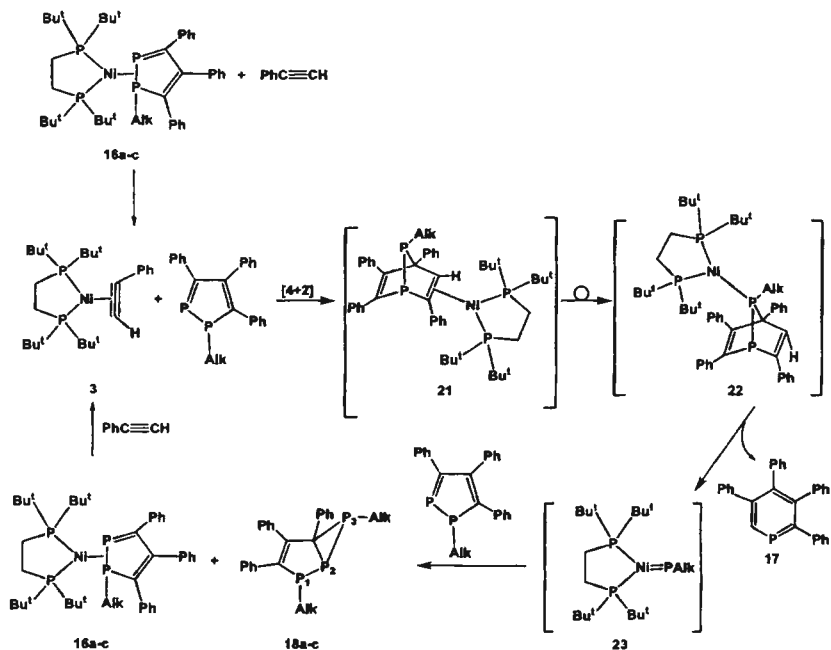


Рисунок 9 - Структура 2-изопропил-6-(2,6-димезитилфенил)-3,4,5-трифенил-1,2,6-трифосфабицикло[3.1.0]гекс-3-ена (**20b**)

Следовательно, можно предположить, что образование бициклических соединений **18**, **20** происходит по следующей схеме:



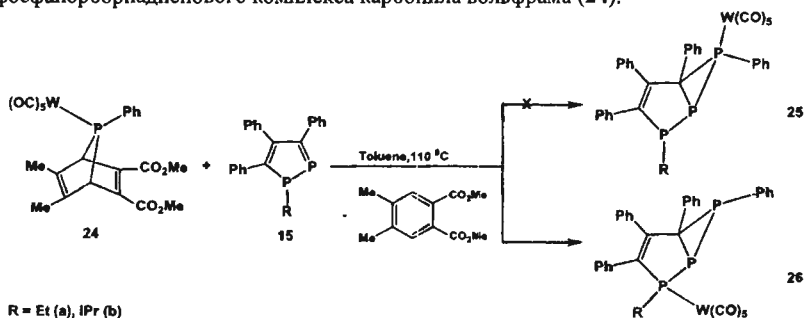
Alk=Et (a), Pr (b), Bu (c)

На первой стадии процесса, в результате реакции [4+2] циклоприсоединения происходит образование соединения 21, в котором в качестве лиганда выступает 1,7-дифосфанорборнадиеи — ключевое соединение для синтеза фосфиниденовых комплексов. Изменение типа координации 1,7-фосфанорборнадиеи с образованием комплекса 22 и его последующее диспропорционирование приводит к фосфобензолу (17) и алкилфосфиниденовому комплексу никеля (23). Последний легко вступает в реакцию с 1-алкил-1,2-дифосфолом (15) с образованием бициклического продукта (18) и комплекса никеля 16.

Таким образом, нами впервые продемонстрирована возможность генерирования алкилфосфиниденовых комплексов никеля посредством реакций циклоприсоединения 1-алкил-1,2-дифосфолов с ацетиленами в координационной сфере никеля. Образование бициклических соединений (18) является достаточно необычным, поскольку реакции [2+1] циклоприсоединения с участием фосфолов до настоящего времени известны не были.

5. Реакции [2+1] циклоприсоединения с участием 1-алкил-1,2-дифосфолов

Нами установлено, что 1-алкил-1,2-дифосфолы (**15а-с**) легко вступают во взаимодействие с электрофильным фосфиниденовым комплексом вольфрама. Последний был сгенерирован *in situ* путем термического разложения 7-фосфанорборнадиенового комплекса карбонила вольфрама (**24**).



Однако вместо ожидаемого комплекса **25**, из реакционной смеси был выделен его структурный изомер **26**, образовавшийся путем переноса фрагмента $W(CO)_5$ от одного атома фосфора к другому.

Структура комплекса **26а** была охарактеризована набором физико-химических методов, включая спектроскопию ЯМР и рентгеноструктурный анализ (Рисунок 10).

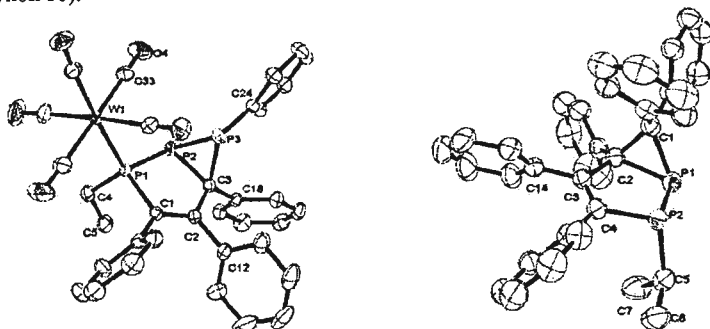
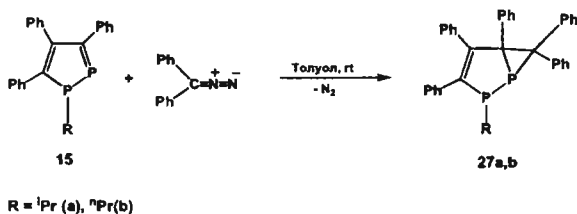


Рисунок 10 - Молекулярная структура (2-этил-3,4,5,6-тетрафенил-1,2,6-трифосфабицикло[3.1.0]гекс-3-ена)(пентакарбонил)вольфрама (**26а**) (слева) и 2-изопропил-3,4,5,6-пентафенил-1,2-дифосфабицикло[3.1.0]гекс-3-ена (**27а**) (справа)

Необходимо отметить высокую стереоспецифичность реакций [2+1] циклоприсоединения с участием 1-алкил-1,2-дифосфолов, в этом случае образуется только один диастереомер из восьми возможных.

Высокая стереоспецифичность имеет место и в реакциях 1-алкил-1,2-дифосфолов (15) с дифенилдиазометаном, протекающих с образованием 2-алкил-3,4,5,6,6-пентафенил-1,2-дифосфабицикло-[3.1.0]гекс-3-енов (27) в виде только одного диастереомера из четырех возможных.



Структура соединений 27 была доказана методами спектроскопии ЯМР, а в случае соединения 27b дополнительно был проведен рентгеноструктурный анализ (Рисунок 10).

Таким образом, нами впервые показано, что 1-алкил-1,2-дифосфолы вступают в реакцию [2+1] циклоприсоединения, приводя к ранее неизвестным бициклическим соединениям — бицикло[3.1.0]гекс-3-енам с высокой стереоспецифичностью.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что взаимодействие координационно лабильных комплексов никеля $[\text{Ni}(\text{cod})(\text{dtbpe})]$ и $[\text{Ni}^0(\text{dtbpe})]$ (cod = 1,5-циклооктадиен, dtbpe = 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфино)этан) с арилдихлорфосфинами ArPCl_2 протекает с образованием фосфорорганических продуктов олигомерного строения — циклотрифосфина $(\text{TippP})_3$ (Ar = Tipp, Tipp = 2,4,6-триизопропилфенил) или дифосфена $\text{DmpP}=\text{PDmp}$ (Ar = Dmp, Dmp = 2,6-димезитилфенил).
2. Показано, что направление реакции катионных комплексов никеля $\text{Ni}(\text{L})_6(\text{BF}_4)_2$ с дифосфиновым лигандом dtbpe (dtbpe = 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфино)этан)) определяется природой скоординированного растворителя, приводя к образованию моноядерного $[\text{Ni}(\text{MeCN})_2(\text{dtbpe})](\text{BF}_4)_2$ (L = MeCN) либо биядерного комплекса никеля $[\text{Ni}_2(\mu\text{-F})_2(\text{dtbpe})_2](\text{BF}_4)_2$ (L = ТТФ).
3. Найдено, что взаимодействие комплекса никеля (0) $[\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{dtbpe})]$ (dtbpe = 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфино)этан)) с первичным фосфином

DmpPH₂ (Dmp = 2,6-димезитилфенил) приводит к ранее неизвестному вторичному фосфину DmpP(H)Et. Образование фосфанидогидридного комплекса никеля состава [NiH{P(Dmp)(H)}(dtbpe)] имеет место в реакции термолитиза [Ni(CH₃)₂(dtbpe)] в присутствии DmpPH₂.

4. Показано, что реакции комплексов никеля (II) [NiBr₂(dtbpe)], [Ni₂(μ-Cl)₂(dtbpe)₂](BAr^F)₂ и [NiCl(NP₃)](BAr^F)₄ (dtbpe = 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфино)этан), Ar^F = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃, NP₃ = трис(2-дифенилфосфиноэтил)амин) с арилфосфанидами лития ArP(H)Li (Ar = Tmp, Dmp) протекают с образованием дифосфинов ArP(H)-P(H)Ar.
5. Впервые установлено, что никелевые комплексы, содержащие в качестве лиганда 1-алкил-1,2-дифосфолы, вступают во взаимодействие с арилацетиленами с образованием 2,6-диалкил-1,2,6-трифосфабицикло[3.1.0]гексен-3-енов, являющихся продуктами реакций [2+1] циклоприсоединения 1-алкил-1,2-дифосфолов и алкилфосфиниденовых комплексов никеля.
6. Впервые показано, что 1-алкил-1,2-дифосфолы легко вступают в реакции [2+1] циклоприсоединения с дифенилдиазометаном или электрофильными фосфиниденовыми комплексами карбонила вольфрама, приводя к 1,2-дифосфабицикло[3.1.0]гексен-3-енам или вольфрамовым комплексам 2-алкил-1,2,6-трифосфабицикло[3.1.0]гексен-3-енов, соответственно.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Ganushevich, Yu.S.** Nickel Phosphanido Hydride Complex: An Intermediate in the Hydrophosphination of Unactivated Alkenes by Primary Phosphine / Yu.S. Ganushevich, V.A. Miluykov, F.M. Polyancev, Sh.K. Latypov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, D.G. Yakhvarov, O.G. Sinyashin. // *Organometallics*. – 2013. – V.32, N 14. – P.3914–3919.
2. Zagidullin, A. Versatile Cycloaddition Reactions of 1-Alkyl-1,2-Diphospholes / A. Zagidullin, Yu. **Ganushevich**, V. Miluykov, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 2013. – V.188, N 1-3. – P.238-242.
3. Zagidullin, A. Reactions of 1-alkyl-1,2-diphospholes with 1,3-dipoles: diphenyldiazomethane and nitrones / A. Zagidullin, Yu. **Ganushevich**, V. Miluykov, D. Krivolapov, O. Kataeva, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2012. – V.10. – P.5298-5306.
4. **Ganushevich, Yu.** Novel halogen-bridged bisphosphine nickel(II) complexes / Yu. Ganushevich, V. Miluykov, D. Yakhvarov, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins // *Inorganica Chimica Acta*. – 2011. – V.376, N 1. – P.118–122.

5. Яхваров, Д.Г. Электрокаталитическое восстановление арилдихлорфосфинов под действием комплексов никеля с 2,2'-бипиридилем / Д.Г. Яхваров, Е. Хей-Хоккинс, Р.М. Кагиров, Ю.Г. Будникова, Ю.С. Ганушевич, О.Г. Синяшин // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2007. - N 5. - С.901-907.
6. Ганушевич, Ю.С., Комплексы никеля на пути получения некоторых фосфорсодержащих гетероциклов / Ю.С. Ганушевич, Д.Г. Яхваров, Е. Хей-Хоккинс, О.Г. Синяшин // VII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов Научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технология XXI века", Казань, Россия, 26-27 апреля, 2007, Тезисы докладов конференции, с. 39.
7. Bezkishko, I.A. Cycloaddition Reactions of Transition Metal Complexes of 1-Alkyl-1,2-diphospholes with Alkynes: Effective Method to Control the Reactivity of Phosphinidene Species / A. Bezkishko, Yu.S. Ganushevich, A.A. Zagidullin, V.A. Miluykov, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin. // 18th International Conference on Phosphorus Chemistry, 11-15 July 2010, Wroclaw, Poland, Book of abstracts, p. 114.
8. Zagidullin, A. Cycloaddition reactions of 1-alkyl-1,2-diphospholes – toward new chiral frame phosphorus ligands / A. Zagidullin, V. Miluykov, Y. Ganushevich, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins. *Cycloaddition reactions of 1-alkyl-1,2-diphospholes – toward new chiral frame phosphorus ligands* // 8th European Workshop on Phosphorus chemistry, Munster, Germany, March 28-29, 2011, Book of abstracts, P. 53.
9. Ganushevich, Y.S. [2+1] Cycloaddition reaction of 1-alkyl-1,2-diphospholes as a promising way to small fused phosphorus heterocycles / Y.S. Ganushevich V.A. Miluykov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin // 19th International Conference on Phosphorus Chemistry, 8-12 July 2012, Rotterdam, The Netherlands, Book of abstracts, P. 46.

Формат 60x84 1/16. Печ.л. 1,5
Печать ризографическая.
Тираж 125 экз. Заказ № 815/11

Отпечатано в авторской редакции
на собственном полиграфическом участке
ООО «Печать-Сервис-XXI век»
420073, г. Казань, ул. А. Кутуя, д. 88
(843) 295-14-48, 260-88-09